

#2

DOCKET NO.: 220718US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Rupert WAGNER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09704

INTERNATIONAL FILING DATE: October 4, 2000

FOR: METHOD FOR REMOVING COS FROM A STREAM OF HYDROCARBON FLUID AND
WASH LIQUID FOR USE IN A METHOD OF THIS TYPE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
199 47 845.7

DAY/MONTH/YEAR
05 October 1999


Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09704. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 DEC 2000	
WIPO	PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 47 845.7

Anmeldetag: 05. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Entfernen COS aus einem Kohlen-
wasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur
Verwendung in derartigen Verfahren

IPC: C 07 C, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wegner

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zum Entfernen COS aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren.

15

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauerstoffe, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

20

Bei den hier in Rede stehenden Flüssigkeits- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl handeln. Die Entfernung

25

von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben aufgeführten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitgeführtem Wasser. In wässriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken daher korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H₂S), extrem toxisch.

35

40

Auch der CO₂-Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von CO₂ den Brennwert des Gases verringern und gegebenenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

45

NAE 552/99/WA; 2202/sc; 05.10.99

BEST AVAILABLE COPY

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauer gas enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauer gas lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauer gas in einfacher entfernbare Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauer gasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA).

Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO₂-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm_v CO₂). Für das Entfernen von H₂S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO₂-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der Lösung zum Entfernen von H₂S durch eine beschleunigte Absorption von CO₂ stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große

BEST AVAILABLE COPY

Mengen and Dampf benötigt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die H_2S und CO_2 enthalten.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylalkanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschflüssigkeiten zum Entfernen von CO_2 und H_2S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO_2 und H_2S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 44,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031; CA 1 291 321 und CA 1 295 810. In US 4,336,233 wird auch beschrieben, daß mit einer wässrigen Lösung aus Methyldiethanolamin und Piperazin nur eine teilweise Entfernung von COS aus einem Gasstrom möglich ist. Ferner wird ausgeführt, daß für eine weitgehend vollständige Entfernung von COS dieses vor Durchführung der sog. Aminwäsche in an sich bekannter Weise in einfachere entfernbare Verbindungen wie CO_2 und H_2S umgewandelt werden muß, beispielsweise durch Hydrolyse oder durch Hydrierung, etwa in Anwesenheit von Wasserstoff über Kobalt-Molybdän-Aluminium-Katalysatoren.

COS ist eine Verbindung, die im wesentlichen in Gasen aus partiellen Oxidationen sowie in Erdgas auftritt. In Erdgas resultiert das COS aus der Kondensationsreaktion von CO_2 und H_2S .

Während die Entfernung von CO_2 und H_2S aus Kohlenwasserstoffströmen heute technisch relativ wenig Probleme bereitet, liegt die Hauptgefahr für eine Überschreitung der Spezifikationen für den maximalen Schwefelgehalt in einer unzureichenden Entfernung des COS. COS kann beispielsweise durch den sog. Copper-Strip-Test zur Schwefelbestimmung nachgewiesen werden. Dabei hydrolysiert das

BEST AVAILABLE COPY

COS zurück zu CO_2 und H_2S und kann damit als H_2S detektiert werden. Bei der Herstellung von Flüssiggasen (liquified gases), wie LPG oder NLG, kann es zu einer Anreicherung von COS kommen, wenn das Flüssiggas durch Fraktionieren, beispielsweise im Fall von
 5 NLG aus Erdgas, separat gewonnen wird. COS reichert sich dann entsprechend seiner Flüchtigkeit in der Propan-Fraktion an, was eine spezielle Propanbehandlung erforderlich macht.

Beim Einsatz von Absorbern wird COS weit schwächer als H_2S absorbiert, so daß der Durchbruch von COS weit vor dem Durchbruch des
 10 H_2S erfolgt. Da die üblichen verwendeten Absorber zudem in gewissem Umfang die Kondensation von H_2S und CO_2 zu COS katalysieren, besteht auch bei zunächst weitgehend COS-freiem Gas die Gefahr, daß der Schwefel des H_2S als COS das Adsorptionsbett passiert. Im
 15 Falle von Synthesegasen wird das verbleibende COS am sog. Shift-Kontakt zu H_2S umgesetzt und muß in einem weiteren Reinigungsschritt als solches entfernt werden.

20 Zum Entfernen von COS aus schwefelhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedliche Lösungsansätze vorgeschlagen:

Rib et al. beschreiben in "Performance of a Coal Gas Cleanup Process Evaluation Facility", presented at AlChE Spring National
 25 Meeting, 9. Juni 1982, eine zweistufige heiße Alkalicarbonat-Wäsche, die auf eine selektive Entfernung von Schwefelkomponenten ausgelegt war. Bei diesem Prozeß konnten maximal 40% des im Erdgas enthaltenen COS entfernt werden.

30 Ferrell et al. beschreiben in "Performance and Modelling of a Hot Potassium Carbonate Acid Gas Removal System in Treating Coal Gas", EPA Report No. EPA/600/7 87/023, November 1987, Kaliumcarbonat-Wäschen zum Entfernen von Sauer gasen aus Gasströmen. Die COS-Absorptionsrate lag bei hohen CO_2 -Absorptionsraten immer deutlich unter den Werten für CO_2 .
 35

Um COS weitgehend vollständig aus einem Kohlenwasserstoffgasstrom oder aus einem LPG-Strom zu entfernen, können physikalische Lösungsmittel eingesetzt werden (vergl. "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4, Maddox, Morgan). Derartige Verfahren sind jedoch wegen der hohen Co-Absorptionsraten von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen in den physikalischen Lösungsmitteln nachteilig, da Wertprodukt entweder verloren geht oder aufwendig zurückgewonnen werden muß.
 40

45 In US 4,808,765 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Behandlung von schwefelhaltigen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffströmen beschrieben, bei dem der Fluidstrom zunächst mit ei-

BEST AVAILABLE COPY

nem Gemisch aus Methyldiethanolamin (MDEA) als selektivem H_2S -Absorptionsmittel und Diisopropanolamin (DIPA), welches 50 bis 80% des COS zu H_2S und CO_2 hydrolysiert. Ein Teil des im Fluidstrom verbleibenden COS wird dann in einer Alkaliaminwäsche in Na_2S bzw. Na_2CO_3 umgewandelt. Schließlich werden in einer wässrigen Alkalilösung das restliche COS und gegebenenfalls im Fluidstrom vorhandene Mercaptane entfernt. Ein derartiger Prozeß, bei dem drei verschiedene Waschlösungen verwendet und jeweils, soweit möglich, separat regeneriert werden, ist apparativ sehr aufwendig und dementsprechend kostenintensiv. Zudem reagiert DIPA, wie auch andere in der Literatur zur Behandlung von LPG vorgeschlagene Amine, wie z.B. AEE oder MEA, irreversibel mit COS, was zu hohen Lösungsmittelverlusten führt. Eine Zurückgewinnung von MEA erfordert beispielsweise einen thermischen Reclaimer.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, ein apparativ möglichst einfaches Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Kohlenwasserstoff-Fluidströmen anzugeben, welches neben CO_2 und H_2S insbesondere COS weitgehend entfernt, so daß vorgegebene Schwefelspezifikationen vorhersagbar und zuverlässig eingehalten werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird demnach ein Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus einem Kohlenwasserstoff Fluidstrom, der CO_2 , COS und gegebenenfalls weitere saure Gase, insbesondere H_2S oder Mercaptane als Verunreinigungen enthält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS kann mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Anschließend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschließend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zugeführt werden.

Wässrige Alkanolamin-Lösungen, die weniger als 0,4 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthalten, werden üblicherweise zum Entfernen von H_2S und CO_2 verwendet, wie beispielsweise aus der oben erwähnten US 4,336,233 bekannt ist. Allerdings ging man bislang davon aus, daß eine vollständige COS-Entfernung mit diesen Lösungen nicht möglich ist und daher zu-

BEST AVAILABLE COPY

sätzliche Prozeßschritte vorgesehen werden müssen, wenn auch COS weitgehend, d.h. mehr als 95% des ursprünglichen COS-Gehalts, entfernt werden soll.

- 5 Überraschenderweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nun möglich, durch Verwendung einer höheren Konzentration des als Aktivator dienenden primären oder sekundären Amins das COS im wesentlichen vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Während bei den bislang verwendeten Aktivatorkon-
- 10 zentrationen COS erst dann in nennenswertem Umfang aus dem Fluidstrom entfernt wird, wenn CO₂ bereits praktisch zu 100% entfernt wird, ermöglicht die Verwendung einer wässrigen Aminlösung mit 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator eine weitgehend unspezifische Entfernung von CO₂ und COS.
- 15 Bei vorgegebenen Prozeßparametern wird also der gleiche prozentuale Anteil von CO₂ und von COS entfernt.

Das Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom ist dem Fachmann aber geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Software-Lösungen, die ausgehend von vorgegebenen Anla-

20 geparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise eine Aminwäsche so

25 ausgelegt werden, daß 99% des im Fluidstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, daß unter diesen Bedingungen auch 99% des im Fluidstrom enthaltenen COS entfernt werden.

- 30 Bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit im erfindungsgemäßen Verfahren 0,8 bis 1,7 mol/l und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators. Bei diesen bevorzugten hohen Aktivatorkonzentrationen ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogar
- 35 eine selektive Entfernung von COS gegenüber CO₂ möglich, d.h. es wird ein prozentual höherer Anteil COS als CO₂ aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom entfernt. Für eine praktisch vollständige Entfernung von COS ist es also nicht erforderlich, mit einem wenig ökonomischen Überschuß an Waschflüssigkeit zu arbeiten. Mit
- 40 dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte bei höheren Aktivatorkonzentrationen bei zu geringem Lösungsmiteleinsatz sogar ein Durchbruch des CO₂ vor einer Verletzung der COS-Spezifikation beobachtet werden.

- 45 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich, COS weitgehend vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Je nach Aktivatorkonzentration kann sogar erreicht

BEST AVAILABLE COPY

werden, daß dabei ein in manchen Anwendungsfällen sogar erwünschter Restgehalt an CO_2 im Gasstrom verbleibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gesamtamingehalt 5 der Waschflüssigkeit vorteilhaft 20 bis 70 Gew.%, und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.%.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere 10 für Aminwäschen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 5,877,386 beschrieben, daß TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in 15 LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

Vorteilhaft wird als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder ein gesättigter 5- oder 6-gliedriger N-Heterozyklus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter 20 O und N, enthält. Vorteilhaft ist der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin (MEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethanolamin (DEA), Piperazin, Methylpiperazin oder Morpholin. Als besonders bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin verwendet.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 30 bis 1,7 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, wobei das Alkanolamin vorteilhaft ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin (MDEA) 35 oder Triethanolamin (TEA), und der Aktivator bevorzugt Piperazin oder Methylpiperazin ist.

Durch Verwendung eines an sich bekannten selektiven H_2S -Absorptionsmittels wie MDEA erlaubt die erfindungsgemäße Waschlösung 40 außerdem eine weitgehende Entfernung von H_2S aus dem Gasstrom.

Sollte der Gas- oder LPG-Strom außerdem noch Mercaptane enthalten, so kann dem erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Prozeßstufe anschließen, bei der selektiv Mercaptane aus dem Gasstrom 45 entfernt werden. Dazu kann beispielsweise, wie etwa in dem US-Patent US 4,808,765 beschrieben, eine wässrige Alkalilösung (NaOH) verwendet werden. Mercaptane lassen sich auch, wie in dem US-Pa-

BEST AVAILABLE COPY

tent 4,462,968 beschrieben, mit Hilfe einer Waschlösung entfernen, die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen, in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

15 In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

- 30 Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

- 45 Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-

BEST AVAILABLE COPY

behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vor-
 5 entspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungspro-
 10 zeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung
 15 können bei der Regeneration weitere Sauergase aus der Waschflüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein Strippungsmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt
 20 beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit
 25 mit Sauergasbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird.
 30 Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Rege-
 40 nerationvorgangs erhältlich und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Ent-
 45 spannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teil-

BEST AVAILABLE COPY

strom der Waschflüssigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.

Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippungsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt

Figur 1 ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt;

Figur 2 ein Diagramm, das für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 3,46 mol/l MDEA, die COS-Absorptionsrate in Abhängigkeit von der CO₂-Absorptionsrate darstellt;

Figur 3 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,39 mol/l MDEA und 0,10 mol/l Piperazin enthält;

5 Figur 4 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,20 mol/l MDEA und 0,36 mol/l Piperazin enthält;

Figur 5 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine erfindungsgemäße Waschflüssigkeit, die 2,77 mol/l MDEA und 0,96 mol/l Piperazin enthält.

Bezugnehmend auf Figur 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von COS aus einem COS und weitere Sauer-
15 ergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergerase wie H_2S , CO_2 und COS
20 umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in
25 welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergerasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb-
30 oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensat-
35 leitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas geleitet wird.

Der von Sauergerasbestandteilen weitgehend befreite Erdgasstrom
40 verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauerghashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonne 20 über
10 eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauerghase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne
25 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonne 23 über
30 eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeführten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom
35 zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauerghasbestandteile aus der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauerghasbestandteile über eine Leitung 34 in
40 den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung
45 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 ange-

deutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauer gasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 5 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauer gas aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauf temperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

15

Im Bereich der Leitungen 43,13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

20

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosseleinrichtungen reguliert werden.

25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen unter Bezugnahme auf die in den Figuren 2 bis 5 dargestellten Diagramme näher erläutert.

Beispiele:

30

Die Absorptionskolonne einer Versuchsanlage wurde mit einer Erdgaszusammensetzung gespeist, die folgende Verunreinigungen enthielt: 3 bzw. 8 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2S , zwischen 25 und 150 ppmv COS, zwischen 120 und 160 ppmv Methylmercaptan. Der Betriebsdruck des Absorbers wurde in einzelnen Versuchen variiert und betrug

35

40, 54 oder 60 bar. Die Gas- und Flüssigkeitsdurchsätze wurden abhängig von der jeweiligen Absorberkonfiguration, dem verwendeten Lösungsmittel und den vorgegebenen Betriebsparametern rechnerisch ermittelt, um eine bestimmte CO_2 -Absorptionsrate zu erzielen.

40

Der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit betrug jeweils 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtlösung.

45

BEST AVAILABLE COPY

In den Diagrammen der Fig. 2 bis 5 ist dargestellt, wieviel Prozent des in dem Gasstrom enthaltenen COS bei einer bestimmten CO₂-Absorptionsrate entfernt werden.

5 Das Diagramm der Fig. 2 zeigt dabei das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe für eine reine MDEA-Lösung mit einer Konzentration von ca. 3,46 mol/l (ca. 40 Gew.%) MDEA.

Man erkennt, daß bis zu sehr hohen CO₂-Absorptionsraten (über 95%
10 CO₂-Entfernung) praktisch kein COS aus dem Gasstrom entfernt werden kann (Absorptionsrate < 20%). Erst bei nahezu vollständiger CO₂-Beseitigung werden nennenswerte Anteile an COS aus dem Gasstrom entfernt. Eine praktisch 100%ige Beseitigung des CO₂ aus dem Gasstrom ist jedoch in wirtschaftlich vertretbarer Weise nicht
15 möglich, so daß Fig. 2 eindrucksvoll belegt, daß eine reine MDEA-Waschflüssigkeit zur COS-Entfernung nicht geeignet ist.

In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung verwendet wurde, die 3,39 mol/l
20 (39,2 Gew.%) MDEA und 0,10 mol/l (0,8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt eine etwas verbesserte Absorptionsfähigkeit für COS. Allerdings bleibt das Problem bestehen, daß ein größerer Anteil an COS praktisch nur bei 100%iger Entfernung von CO₂ aus dem Fluidstrom erreicht werden kann.

25 In Fig. 4 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung mit 3,20 mol/l (37 Gew.%) MDEA und 0,36 mol/l (3 Gew.%) Piperazin verwendet wurde, d.h. eine Lösung mit einer Aktivatorkonzentration, die etwas unterhalb des
30 erfindungsgemäß vorgeschlagenen Bereichs liegt. Man erkennt bereits eine weitgehend unselektive Entfernung von CO₂ und COS bis zu Absorptionsraten von ca. 80%, d.h. wenn ca. 30 bis 80% des in dem Gasstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden, so werden bei diesen Betriebsparametern auch 30 bis 80% des im Gasstrom enthaltenen
35 COS entfernt. Das Diagramm zeigt jedoch auch, daß wiederum praktisch 100% des CO₂ entfernt werden muß, um mehr als 90% COS aus dem Erdgasstrom entfernen zu können. Eine weitgehend vollständige Entfernung von COS aus dem Gasstrom ist unter diesen Bedingungen nur mit einer sehr unwirtschaftlichen Überschußfahrweise des Pro-
40 zesses möglich.

Zur weitgehend vollständigen Entfernung von COS, d.h. zu Entfernung von mehr als 95% COS aus dem Gasstrom, wird daher erfindungsgemäß vorgeschlagen eine Waschlösung mit einem Aktivatorge-
45 halt von mehr als 0,4 mol/l zu verwenden. Die in Fig. 5 dargestellten Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe bestätigen eindrucksvoll die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da-

bei wurde eine wässrige Waschflüssigkeit verwendet wurde, die 2,77 mol/l (32 Gew.%) MDEA und 0,96 mol/l (8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt hier, daß COS selektiv besser als CO₂ aus dem Gasstrom entfernt wird.

5

Erfordert beispielsweise die Einhaltung internationaler Schwefelspezifikationen eine Entfernung von mehr als 95% COS aus einem Erdgasstrom, so kann dies, wie man dem Diagramm der Fig. 5 entnimmt, bereits bei einer CO₂-Absorptionsrate von unter 95% erreicht werden. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren also möglich, COS bis zum Erreichen der erforderlichen Schwefelspezifikationen zu entfernen, ohne daß CO₂ vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden muß.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren koppelt die COS-Absorptionsrate an die Absorptionsrate von CO₂. Es kann daher für CO₂- und H₂S-Entfernung mittels Aminwäschen kommerziell erhältliche Software zur Bestimmung der für die weitgehende COS-Entfernung erforderlichen Betriebsparameter verwendet werden. Werden beispielsweise die Betriebsparameter berechnet, die eine 95%ige Beseitigung von CO₂ ermöglichen, so wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens unter diesen Bedingungen auch mindestens 95% des im Gasstrom enthaltenen COS entfernt.

25 Im Diagramm der Fig. 5 erkennt man außerdem, daß die Variation des CO₂-Gehalts des Gasstroms keinen Einfluß auf das Absorptionsverhältnis von COS und CO₂ hat: Die als Quadrate dargestellten Meßpunkte wurden bei einem CO₂ Gehalt von 8 Gew.% ermittelt, während die als Rauten dargestellten Meßpunkte einem CO₂ Gehalt von 3 Gew.% entsprechen. Beide Meßreihen liegen auf derselben Kurve.

35

40

45

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus
5 einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, der CO₂, COS und gegebenen-
falls weitere saure Gase, insbesondere H₂S oder Mercaptane,
als Verunreinigungen enthält, wobei man
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extrak-
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt
10 bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5
bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-
Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären
Amins als Aktivator enthält,
COS im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom
15 entfernt, und
den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und
die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und
aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Waschflüssigkeit 0,8 bis 1,7 mol/l und bevorzugt zwischen 0,8
und 1,2 mol/l des Aktivators enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit 20
bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin
30 verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäres Alkanolamin Triethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Aktivator ein primäres oder sekundäres
40 Alkanolamin oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-He-
terocyclus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome,
ausgewählt unter O und N, enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin.

5

9. Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 bis 1,7, vorzugsweise zwischen 0,8 und 10 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.

10. Waschflüssigkeit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, 15 daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin oder Triethanolamin ist.

11. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist. 20

25

30

35

40

45

BEST AVAILABLE COPY

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen
5 von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural
10 Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren. Der Fluidstrom wird in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2
15 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS wird mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt. Anschließend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Wasch-
20 flüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschließend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zugeführt werden.

25

30

35

40

45

BEST AVAILABLE COPY

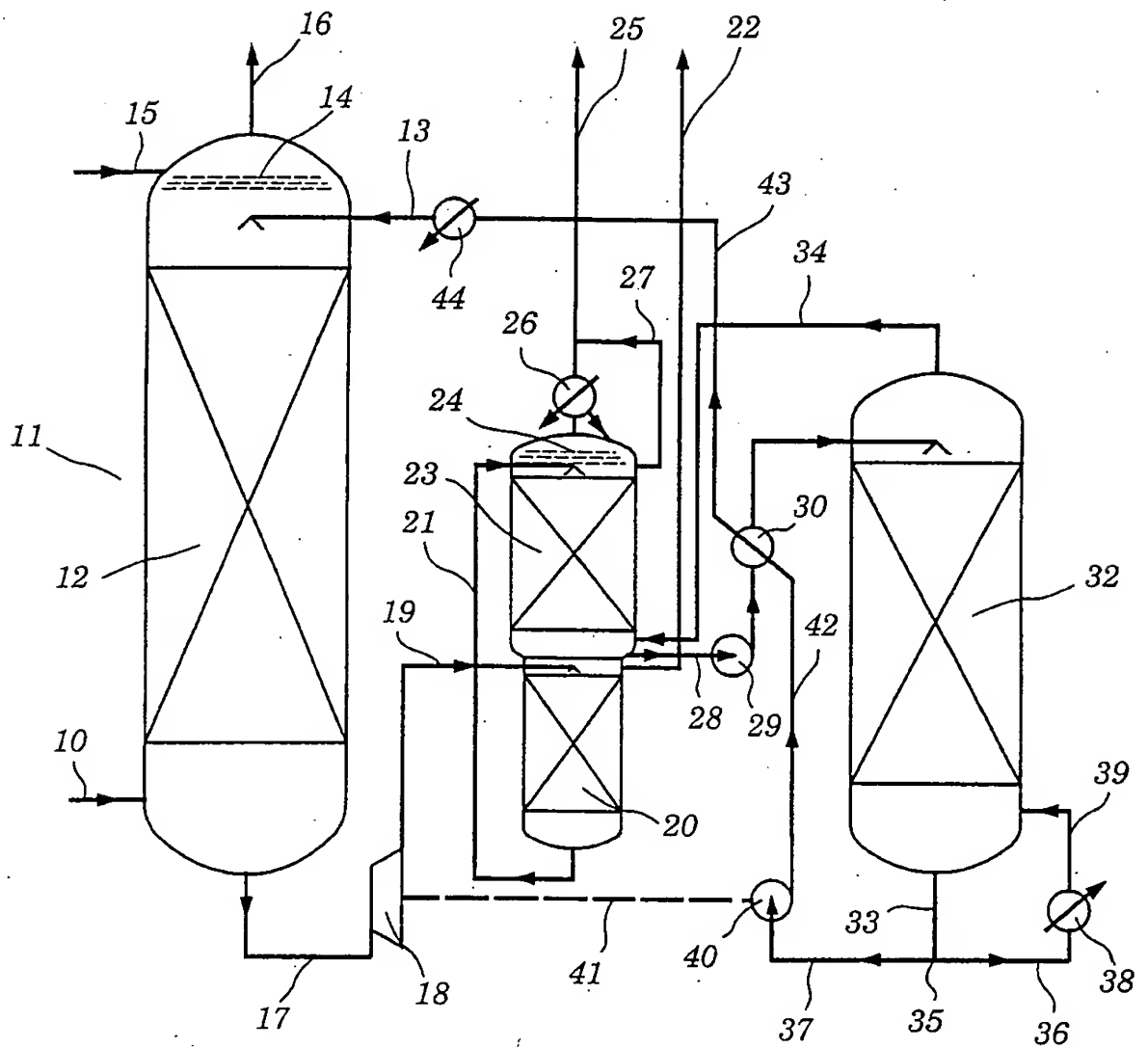
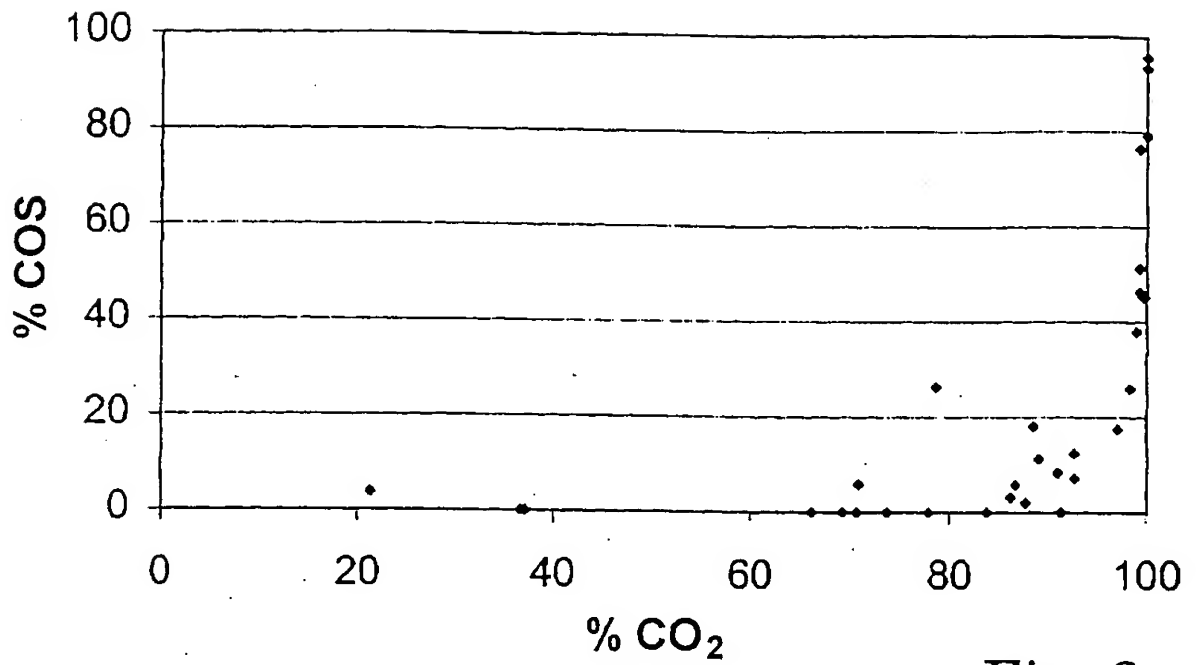
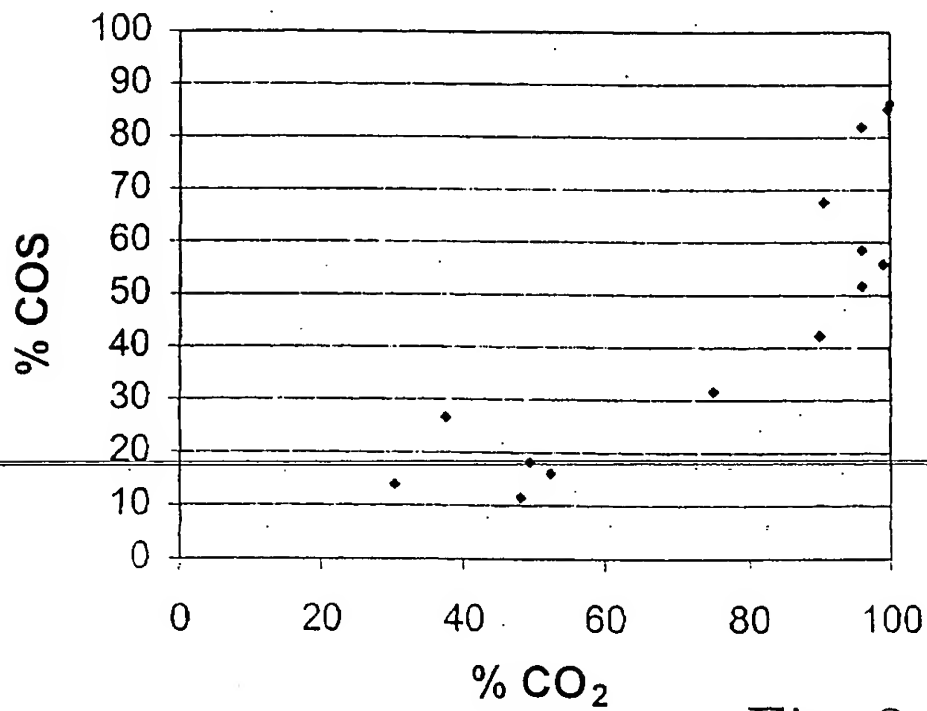


Fig. 1

REST AVAILABLE COPY

*Fig. 2**Fig. 3*

BEST AVAILABLE COPY

3/3

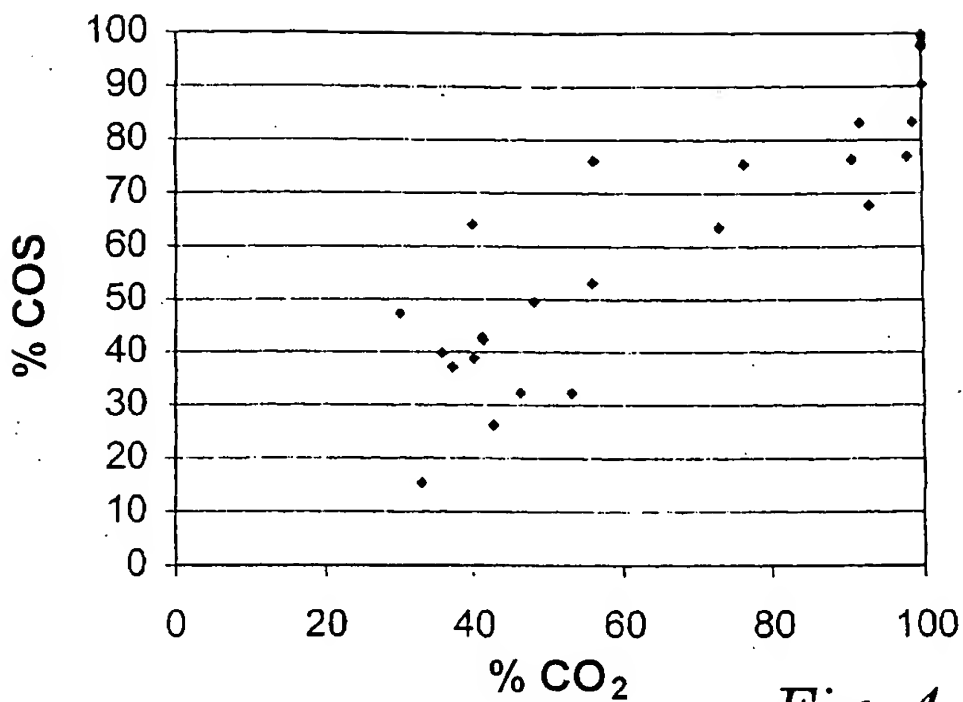


Fig. 4

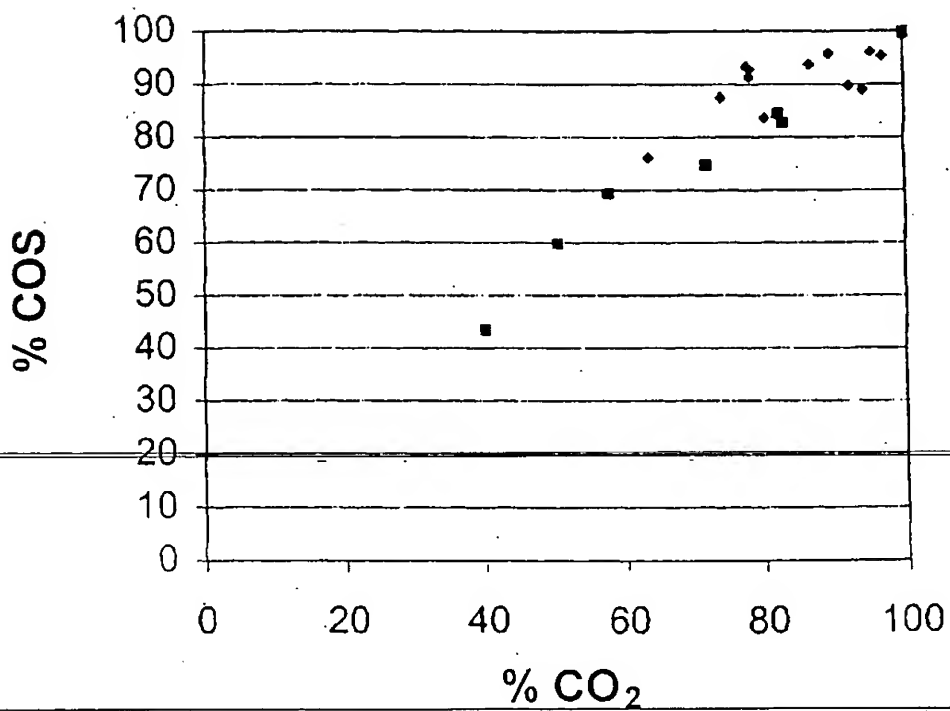


Fig. 5

BEST AVAILABLE COPY